

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

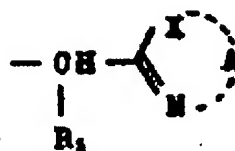
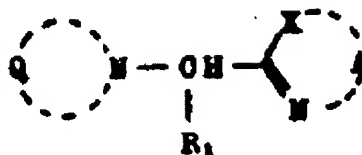
**BLOCKED MAGNETA DYE-FORMING COUPLER**

**Patent number:** JP58111943  
**Publication date:** 1983-07-04  
**Inventor:** NINOMIYA HIDETAKA; others: 02  
**Applicant:** KONISHIROKU SHASHIN KOGYO KK  
**Classification:**  
 - **international:** G03C7/38; C09B55/00  
 - **european:**  
**Application number:** JP19810212474 19811225  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP58111943**

**PURPOSE:** To obtain high sensitivity and superior graininess, by using a specified blocked magenta dye-forming coupler.

**CONSTITUTION:** A blocked magenta dye-forming coupler used in this invention is represented by general formula I which Q is a nonmetallic atomic group for forming a magenta dye-forming coupler together with N atom; formula II expresses a blocking group, and it is released from the magenta dye-forming coupler after the blocked coupler has reacted with an oxidized developer; X is O, S, N, or methine group; A is a nonmetallic atomic group needed to form a 5- or 6-membered ring together with C, N, and X, such as pyrazolyl, imidazolyl, pyridyl, or pyrimidyl group; and R1 is a monovalent group, such as carboxy, cyano, nitro, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, arylcarbonyl, or aryloxy carbonyl.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—111943

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 7/38

C 09 B 55/00

識別記号

庁内整理番号

7124—2H

6859—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月4日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 13 頁)

## ⑭ ブロックされたマゼンタ色素形成カプラー

⑮ 特 願 昭56—212474

⑯ 出 願 昭56(1981)12月25日

⑰ 発 明 者 二宮英隆

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 佐々木喬

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑲ 発 明 者 益田功策

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑳ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番

2号

㉑ 代 理 人 桑原義美

## 明 細 書

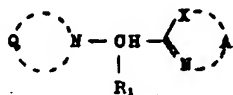
## 1. 発明の名称

ブロックされたマゼンタ色素形成カプラー

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で示されるブロックされたマゼンタ色素形成カプラー

一般式 (I)



(上記式中 Q は窒素原子とともにマゼンタ色素形成カプラーを形成するための非金属原子群を表わし、 $\text{—OH—C—N—A}$  はブロッキング基を表わし、

酸化された現像剤と反応した後、前記ブロックされたマゼンタ色素形成カプラーから放出され、X は酸素原子、イオウ原子、窒素原子またはメチル基を、A は炭素原子、窒素原子および X とともに 5 員または 6 員環を形成するための非金属原子群を表わす。R<sub>1</sub> は一価の基を表わす。)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なブロックされたハロゲン化銀写真用マゼンタ色素形成カプラー、さらに詳しくは、発色速度および発色最高濃度が大きく、しかも経時における発色不良が改良され、安定性に優れたブロックされた写真用マゼンタ色素形成カプラーに関するものである。

従来より知られたマゼンタ色素形成カプラーとしてピラゾロトリアゾール、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン及びピラゾロン系がある。これ等マゼンタ色素形成カプラーの活性点に置換基を導入して銀利用効率を高めた 2 当量型マゼンタ色素形成カプラーが知られている。

これらの従来公知の 2 当量型マゼンタ色素形成カプラーとしては、例えばハロゲン置換型 (米国特許第 3,006,579 号等)、アリールオキシ置換型 (米国特許第 3,419,391 号等)、カルボニルオキシ置換型 (米国特許第 3,311,476 号、同第 3,422,521 号、特開昭 49—129535 号等)、窒素または硫黄置換型 (特開昭 49—53435 号、同 49—

53436号、同50-53372号、同50-122935号等)、炭素置換型(米国特許第2,632,702号、特開昭51-37646号等)、置換メチレン置換型(英国特許第963461号、特公昭34-4036号等)、メチレン、アルキリデンまたはアリーリデン・ビス型(米国特許第2,618,641号、英国特許第736,859号、同第968,461号、特公昭44-16110号、同44-26589号、同49-37854号、特開昭49-29658号等)等がある。

これらの2当量型マゼンタ色素形成カプラーは4当量型のものに比べ色素形成速度が大きく、発色最大濃度が高い等の特徴は有してはいるが必ずしも満足できるものではない。また前記の公知の2当量型カプラーはそれ自身が活性であるために不安定であるという欠点をもっている。従つて発色現像時にカブリを生じやすく、未発色部または低濃度部における黄色汚染が発生し易いばかりでなく、経時における発色が低下するという問題点を有していた。

近年カラー写真技術では高い感度と高い粒状性

- 3 -

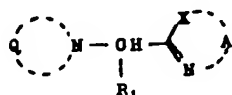
従つて本発明の第1の目的は、高い感度、優れた粒状性を呈するハロゲン化銀カラー写真感光材料を与えるための新規なブロッタされたマゼンタ色素形成カプラーを提供することである。

また、本発明の第2の目的は競争カプラーを用いることなく、高い感度、優れた粒状性を呈するハロゲン化銀カラー写真感光材料を与えるための新規なブロッタされたマゼンタ色素形成カプラーを提供することである。

更に、本発明の第3の目的は、生保存性および発色性に優れたブロッタされたマゼンタ色素形成カプラーを提供することにある。

本発明の目的は下記一般式(I)で示されるブロッタされたマゼンタ色素形成カプラー(以下本発明に係るカプラーと称す。)を用いることにより達成された。

一般式(I)



- 5 -

が望まれている。

高い感度を得る為の多量のハロゲン化銀の使用はそこから生成する現像主薬の酸化生成物(すなわち、酸化された芳香族第一級アミノ現像剤)を過剰に供給し、その結果多量の色素を生成するために粒状性を劣化させる。これを改良するために現像抑制剤放出化合物や競争カプラーの使用等が行なわれている。しかしこれ等の化合物を使用しても効果は充分でなかつたり、鮮鋭性の劣化をもたらしていた。特開昭56-133734号には競争カプラーを不要とする優れたマゼンタ色素形成カプラーが記載されている。このカプラーを用いると1分子のマゼンタ色素を生成するのに4当量もしくは6当量の銀を必要とする為、過剰に生成する現像主薬の酸化生成物が粒状性を劣化させることは少なくなっている。

しかし上記公報記載のマゼンタ色素形成カプラーは非常に不安定であり、特に生保存性が悪く実用的でない。また上記カプラーから得られるマゼンタ色素濃度も充分でない。

- 4 -

上記式中Qは窒素原子とともにマゼンタ色素形成カプラーを形成するための非金属原子群を表わし、 $\text{—OH—C(=X)—A}$ はブロッタ基を表わし、 $\text{R}_1$

化された現像剤と反応した後、前記本発明に係るカプラーから放出される。Xは酸素原子、イオウ原子、窒素原子またはメチン基を、Aは炭素原子、窒素原子およびXとともに5員または6員環を形成するための非金属原子群を表わす。R<sub>1</sub>は一価の基を表わす。

R<sub>1</sub>の一価の基としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~32個のアルキル基(例えば、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはドデシル基等)例えば、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等の如きシクロアル基、例えばフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等の如きアリール基、例えばメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-ニトロフェノキシ基等のアリールオキシ基、例えばメチルアミ

- 6 -

ノ基、フェニルアミノ基、 $\beta$ 、 $\gamma$ -ジエチルアミノ基等のアミノ基さらに、スルホ基、スルホアミド基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、シクロアルキルカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シクロアルキルカルバモイル基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

以上列举せる $R_1$ の一箇の基の内、特に好ましい基としてはカルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、例えばアセチル基、イソプロピオニル基、ピバロイル基、オクタノイル基、クロロプロピオニル基、フェニルアセチル基等のアルキルカルボニル基例えばエトキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、また例えばフェニルカルボニル基、 $\alpha$ -ナフチルカルボニル基及び $\beta$ -ナフチルカルボニル基等のアリールカルボニル基、例えばフェノ

- 7 -

ル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。6員環としてはピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チアジアジニル基、オキサジアジニル基等が挙げられる。

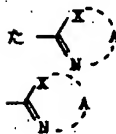
Aがさらに縮合環を有している例としてはベンズピラゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズトリアゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチジニル基、キノキサジニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、ベンズチアジアジニル基、ベンズオキサジアジニル基、フェナントリジニル基、ペリミジニル基等が挙げられる。

上記複素環はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、カルボンアミド基、

- 9 -

キシカルボニル基、 $\alpha$ -ナフチルオキシカルボニル基及び $\beta$ -ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基、例えばフェニルカルバモイル基、 $\alpha$ -ナフチルカルバモイル基及び $\beta$ -ナフチルカルバモイル基等のアリールカルバモイル基であり、上記のアリール基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ヘテロ環基等で置換されていてもよい。

さらに、エチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、イソプロピルカルバモイル基、メトキシエチルカルバモイル基、フェニルエチルカルバモイル基等のアルキルカルバモイル基であり、また

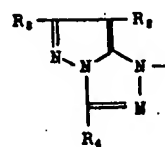


で示される基は5員環としてはピラゾリ

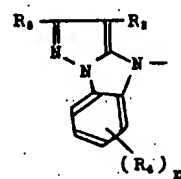
- 8 -

スルホンアミド基等で置換されていてもよい。また上記複素環中のイオウ原子は酸化されてモノオキシジジオキシドとなつていてもよい。

Qにより形成されるマゼンタ色素形成カブラー（以下本発明に係るマゼンタカブラーと称す。）としては従来より公知のピラゾロトリアゾール、ピラゾロベンズイミダゾール及びインダゾロンであり、それぞれ下記一般式(II)、(III)及び(IV)で示される。

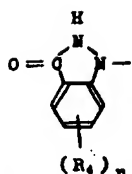


(II)



(III)

- 10 -



(IV)

$R_2$ は酸素原子もしくは発色現像時に、脱離する基を表わし具体的にはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、スルホニルオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環基、チオシアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホシアミド基、ホスホニルオキシ基、アリールアゾ基、置換メチル基、 $\alpha$ -置換ベンジル基を表わす。

$R_3$ および $R_4$ は互いに独立しておりかつ、それぞれアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ウレイド基、イミド基、スルホンアミド基、スルフアモイル基およびスルホ基を表わし、さらに具体的には、ア

- 11 -

ル基または6員ヘテロ環の如きヘテロ環基(このヘテロ環には縮合ヘテロ環も含まれる。)、例えばビリジル基、キノリル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ナフトオキサゾリル基等が挙げられる。これらのヘテロ環基はさらに前記のアリール基の場合と同様の置換基によつて置換されていてもよい。

またメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アルキルアミノ基(例えば $n$ -ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、シクロアミノ基(例えばピペリジノ基、ピロリジノ基等)、またはヘテロ環アミノ基の如きアミノ基を表わし、さらに、例えばアルキルアシルアミノ基、アリールアシルアミノ基等の如きアシルアミノ基、例えば2, 5-ジ置換アニリノ基の如きアニリノ基、またはフェニルウレイド基、 $m$ ,  $n$ -ジ置換ウレイド基の如きウレイド基等が挙げられる。そしてこれらの基はさらに、前記のアリール基の場合と同様の置換基によつて置換されていてもよい。

以上列举せる $R_2$ および $R_4$ として好ましいものは、

- 13 -

アルキル基とは例えばメチル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基またはドデシル基等の如き炭素原子数1~32個の直鎖または分岐のアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等の如き環状アルキル基を表わし、これらの基はさらに、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボニル基、スルフアモイル基、アシルアミノ基、複素環基等で置換されていてもよい。またアリール基としては、例えばフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等の如きアリール基を表わし、これらの基はさらにハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルフアモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基等で置換されていてもよい。

さらにヘテロ環基としては、例えばヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子を含む5

- 12 -

例えばフェニル基、ナフチル基、2-クロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、3, 5-ジブロムフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-(2, 6-ジ- $n$ -アミルフェノキシ)アセトアミドフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-フェノキシフェニル基、2, 6-ジメチル-4-メトキシフェニル基、3-( $m$ ,  $n$ -ジエチルスルフアミル)フェニル基、2, 6-ジクロル-4-メトキシフェニル基、2-クロル-4, 6-ジメチルフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2, 6-ジクロル-4-カルボキシフェニル基、2, 5-ジメトキシ-3, 4-ジクロロフェニル基、4-[ $\alpha$ -(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル基等で代表されるアリール基; 2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-イミダゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基等で代表されるヘテロ環基; またはメチル基、エチル基、ドデシル基、1-フェニル-トリフルオロエチル基等で代表される

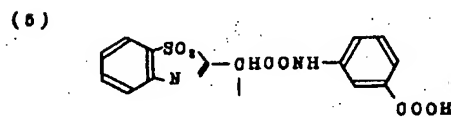
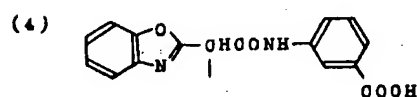
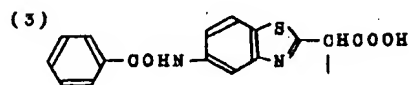
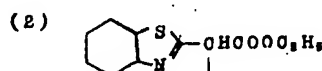
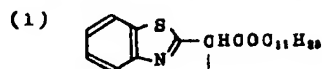
- 14 -

アルキル基； $\alpha$ -(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ- $\alpha$ -アミルフェノキシ)ブチルアミド基、3-[ $\alpha$ -(2,4-ジ- $\alpha$ -アミルフェノキシ)ブチルアミド]ベンズアミド基、3-アセチルアミドベンズアミド基等で代表されるアシルアミノ基、フェニルアミノ基、2-クロルフエニルアミノ基、2,4-ジクロルフエニルアミノ基、2,4-ジクロル-5-ヘキサデシルオキシアニリノ基、2-クロル-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロル-5-オクタデセニルサクシニミドアニリノ基、2-クロル-5-[ $\alpha$ -(3- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシ)フェノキシ]テトラデカンアミド]アニリノ基、2-クロル-3-[2-(1,3-(1-ヘキサデシル-5-トリフロロメチル)ベンズイミダゾリル)]アニリノ基、2-メトキシ-5-(4-ヘキサデシルオキシベンズアミド)アニリノ基等で代表されるアニリノ基またはフェニルウレイド基、3-( $\alpha$ -(2,4-ジ- $\alpha$ -アミルフェノキシ)

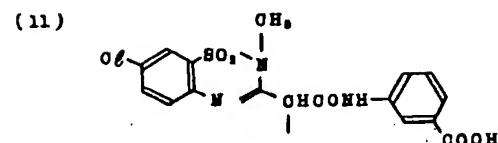
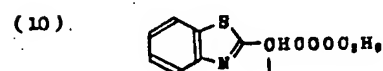
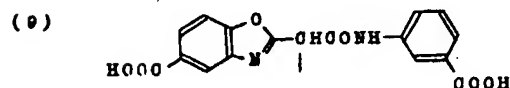
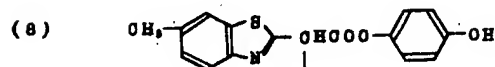
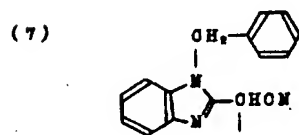
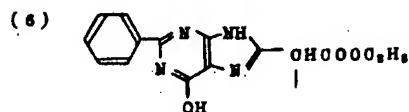
- 15 -

ブチルアミド]フェニルウレイド等で代表されるウレイド基等がある。 $n$ は好ましくは1乃至4である。

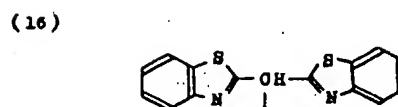
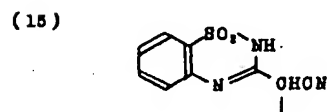
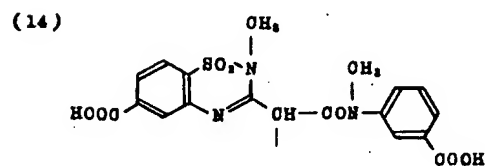
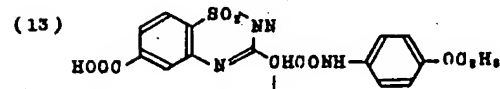
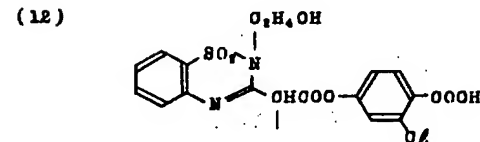
以下はブロック基の具体例であるがこれによつて限定されることはない。



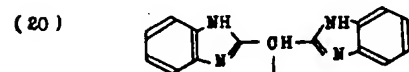
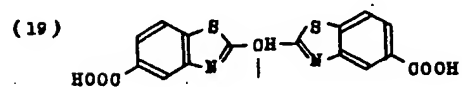
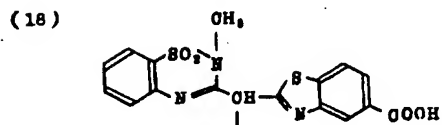
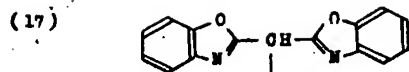
- 16 -



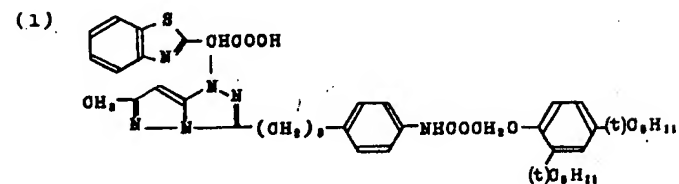
- 17 -



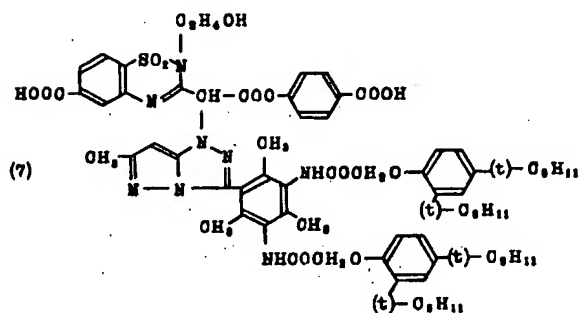
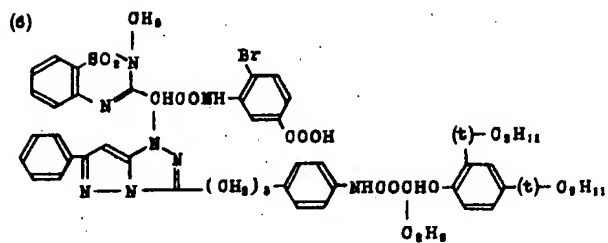
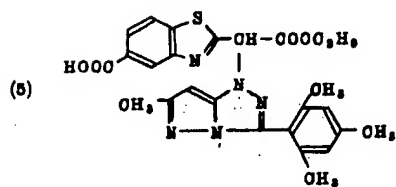
- 18 -



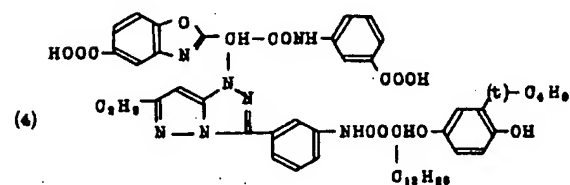
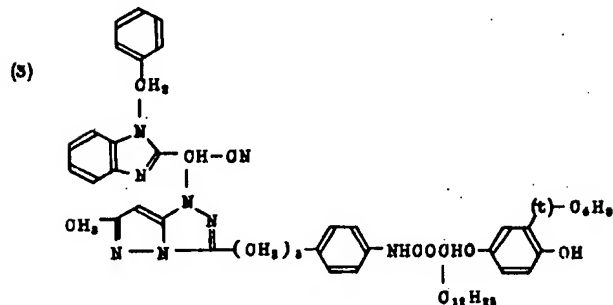
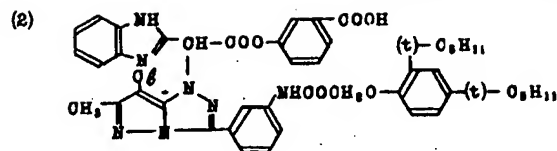
本発明による代表的なカプラーを示すと下記の通りである。



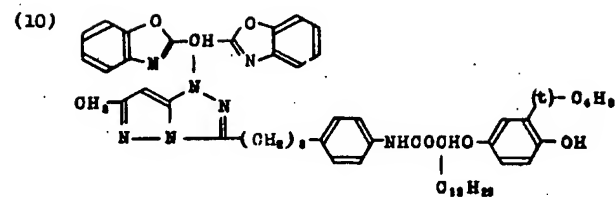
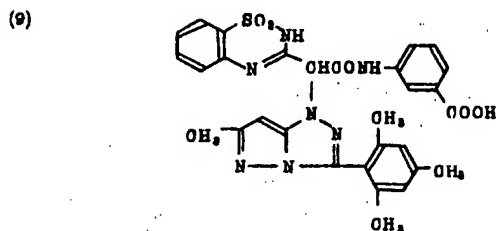
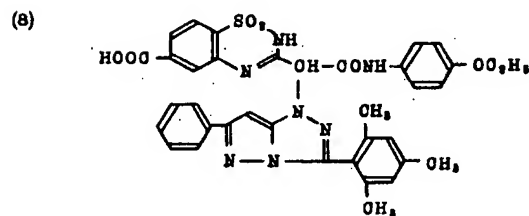
- 19 -



- 21 -

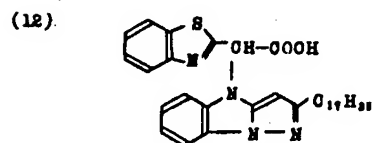
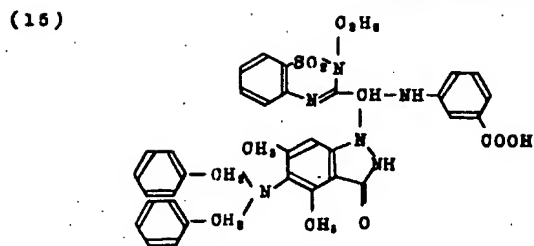
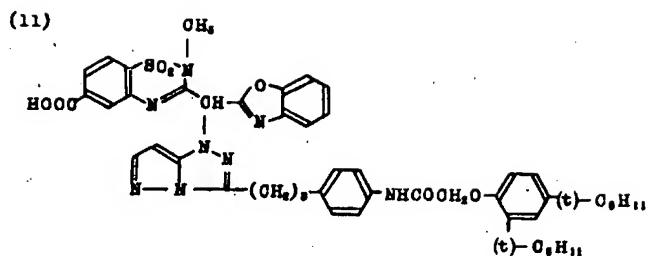


- 20 -

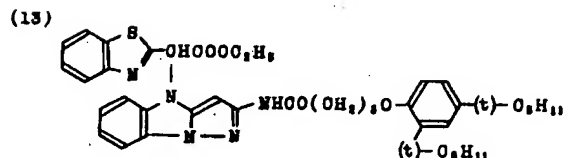
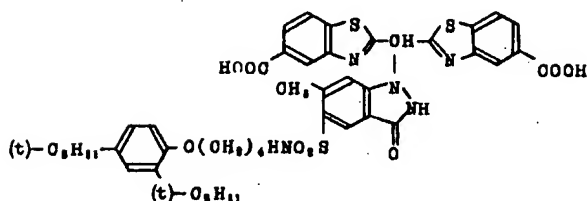


- 22 -

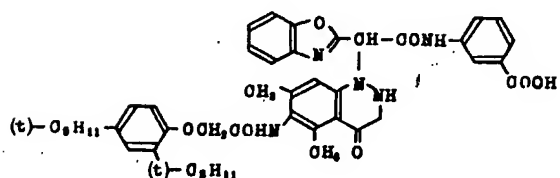




(16)

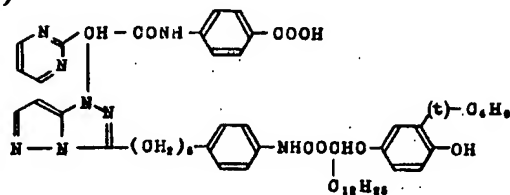


(14)

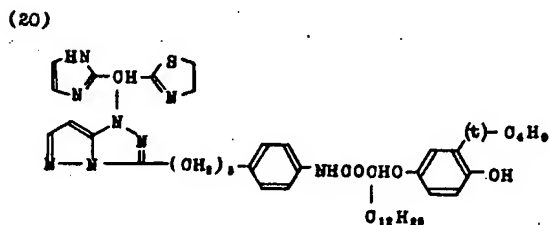
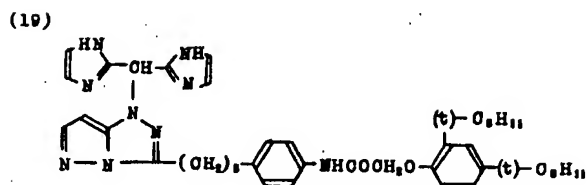
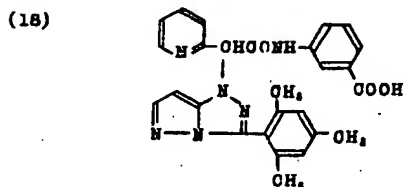


- 23 -

(17)



- 24 -



本発明は高い当量数を持ち、かつ発色の優れたカプラーを提供するものである。高い当量数を持つことの意味は先に述べたが発色密度が速いこと

- 25 -

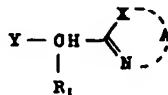
の必要性はやはり粒状性に関与する。過剰の現像主薬の酸化体の存在は現像銀核の漂白をひき起こすからである。

本発明に係るカプラーは現像主薬の酸化体とカップリングしてマゼンタ色素を形成する部分とそうでない部分に分けられ、生保存性や発色性には後者の部分が主に関与することが分つた。

本発明に係るカプラーは次式により表わされる化合物



及び



{ 上式において、Yはハロゲン原子、(例えば塩素原子または、臭素原子等)であり、QおよびR<sub>1</sub>はそれぞれ前記一般式(I)における定義と同じである。}を塩基の存在下に縮合させることにより合成することができる。

用いられる溶媒としては、アルコール、酢酸エ

- 26 -

チル、クロロホルム、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があり、塩基としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジンナトリウムメトキシド等がある。また、 $Q-NH$ は $Q-NM$  ( $M$ はカルシウム、ナトリウムまたはカリウム等)の如く塩にして用いることもできる。

以下に合成法の具体例を示す。

合成例(例示カプラー(9)の合成)

6-メチル-3-(2,4,6-トリメチル)フェニル-1H-ピラゾロ[3,2-b]-1,2,4-オキサゾール10g及び水酸化カリウム2.7gをメタノール100mlに溶解し、しばらく攪拌後減圧でメタノールを留去してカリウム塩を得た。DMF 40mlに前記カリウム塩を溶解し攪拌下 $\alpha$ -(1,2,4-ベンゾチアジジン-1,1-ジオキシド-3-イル)- $\alpha$ -プロモ-3-カルボキシアセトアニリド19gを40gのDMFに溶解した溶液を室温で滴下した。さらに同温度で8時間攪拌した後、氷水中に注ぎ中和後析出した結晶を戸

- 27 -

して用いる内式カプラーとして感光材料の構成層に添加して使用することもできる。上記感光材料の構成層に添加する場合には構成層の如何なる層に添加してもよいが、敏感性乳剤層に添加するのが好ましく、この場合の添加量としては、上記乳剤中に含有されたハロゲン化銀1モルに対して、0.01~3.0モル、好ましくは0.1~1.0モルである。

本発明において用いられる上記のハロゲン化銀は、塩化銀、沃化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀等の任意のハロゲン化銀であつて、これらのハロゲン化銀は感光材料の種類に応じて、中性法、アンモニア法等の種々の製法で製造することができる。そしてこれらハロゲン化銀は活性ゼラチン、硫黄増感剤(例えばアリルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等)セレン増感剤、還元増感剤(例えば第1スズ塩、ポリアミン等)、貴金属増感剤(例えば金、ルテニウム、ロジウム、インジウム等の水溶性塩)等の単独あるいは適宜併用によつて化学的に増感される。

更にこのハロゲン化銀は所望の波長域に光学的

- 28 -

取し酢酸エチルから再結晶して淡黄色の結晶18gを得た。融点は260℃以上で収率は52%であつた。

元素分析

計算値:C=60.29%, H=4.55%, N=16.41%

実験値:C=59.87%, H=4.73%, N=16.33%

NMR、IR及び質量分析の測定データは例示カプラー(9)の構造と一致した。

以上の合成法により製造された本発明に係るカプラーは優れたカラー画像を形成するために写真用途に供せられるが、その使用法としては、アルカリ水溶液に溶解し得るものは現像処理液に添加して所謂外式カプラーとして使用することができるし、またジオクチルブチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジブチルフタレート、ジエチルラウリルアミド、1,4-ジシクロヘキシルメチル-2-エチル-ヘキサノエート等の高沸点溶剤および/またはエチルアセテート、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン等の低沸点溶剤等に溶解

- 28 -

に増感することができ、例えばゼロメチン色素、モノメチン色素、ジメチン色素、トリメチン色素等のシアニン色素あるいはメロシアニン色素等の光学増感剤で単独に、あるいは併用して光学的に増感することができる。

また、感光材料の支持体としては紙、ラミネート紙、ガラス、セルローズアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート等、公知のフィルム状あるいはシート状のものが用いられる。

そして本発明に係るカプラーが添加される写真感光材料は、少くとも支持体とこの上に設けられた感光層とから構成されるが、前記の如く目的に応じて種々の層構成をとることができ、一般的には数層以上から構成される。

本発明に係るカプラーは、それらを適宜組合せて用いることができるとともに、その他の2当量カプラーおよび4当量カプラーまたはカラーカプラー等と組合せて用いることもでき、それぞれ発色色素の色相の異なるカプラーが適当な感光波長域の感光層に含有させられる。

- 30 -

即ち本発明に係るカプラーを用いた多層カラー感光材料を製造するに際しては、それぞれ発色色素の色相の異なるカプラーとして、例えばベンゾイルアセトアニリド系、ビバロイルアセトアニリド系の黄色カプラーやフェノール系、ナフトール系のシアンカプラーを始めとし、D I Rカプラー、カラードカプラーまたは他種のマゼンタカプラー等が必要に応じて選択使用される。これらのカプラーについては、例えば特開昭48-29432号、同48-66834号、同50-112038号、同53-52423号、同53-109650号、同54-133329号、同54-145135号、特公昭49-37854号および米国特許第3,684,514号等に記載があるが、さらに、リサーチディスクロージャー(R D) 19633号やR D 19636号等に記載された化合物から選択してもよい。

また、写真感光材料は、感光層および／または他の構成層(例えば中間層、下引層、フィルター層、保護層、受像層等)に目的に応じて種々の写真用添加剤を含むことができ、このような写真用

- 31 -

添加剤としては例えば安定剤、増感剤、膜物性改良剤、硬膜剤、延展剤、カプラー溶媒、発色現像時に現像抑制剤を放出するとともに実質的に無色の化合物を生成するような所謂D I R化合物、その他、帯電防止剤、消菌剤、紫外線吸収剤、螢光増白剤、スベリ防止剤、マツト剤、ハレーション防止剤、あるいはイラジエーション防止剤等があり、これらの種々の写真用添加剤はそれぞれ単独で、または併用して用いられる。

一方、感光材料を露光後、発色現像する発色現像液は、前記の如く発色現像主薬を主成分とするものであるが、本発明において用いる発色現像主薬は芳香族第1級アミンであり、とくにp-フェニレンジアミン系のものが代表的で、特に3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンが有用である。

- 32 -

発色現像の処理後に、感光材料中のハロゲン化銀あるいは現像銀を系外に除去する場合には、一般に漂白定着液等が用いられるが、定着成分としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等のハロゲン化銀溶剤が用いられ、漂白成分としては赤血塩、エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄アンモニウムあるいはナトリウム塩等が用いられる。また本発明によるカプラーを含有した感光材料は、所謂アルカリアクチベーターと呼ばれるアルカリ処理液で処理することもできる。

本発明に係るカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料は例えば拡散転写方式用ハロゲン化銀感光材料、一般用ネガ感光材料、一般用リバーサル感光材料、一般用ポジ感光材料、直接ポジ型感光材料等として用いられる。

また上記のほか、従来のハロゲン化銀の使用量を極端に減量し、コバルト(IV)錯体や過酸化水素等を用いたアンプ処理による感光材料にも本発明に係るカプラーを適用することができる。

以上詳細に説明したが前記一般式で表わされる

- 33 -

如き構造を有する本発明に係るカプラーは、感度、最大濃度、カブリ、黄色汚染、等の写真特性に優れ、かつ保存安定性も改良されているので、特に省銀量化カラー写真技術において効果的に広く使用することができる。

以下本発明を更に実施例により具体的に説明するが、本発明の実施態様がこれにより限定されるものではない。

#### 実施例-1

例示カプラー(1)を $2 \times 10^{-1}$ モル秤量し、トリクレジルフオスフェートをカプラーと同一重量を酢酸エチルエステルをカプラーの3倍量を用いてカプラーを溶解した後、この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製)1.5gを含む5%ゼラチン水溶液500mlと混合しコロイドミルにかけて乳化分散した。このカプラーの分散液を緑感性沃臭化銀(沃化銀6モル%臭化銀94モル%) $8 \times 10^{-1}$ モルとゼラチン4.0gを含む写真乳剤1kgと混合し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%水溶

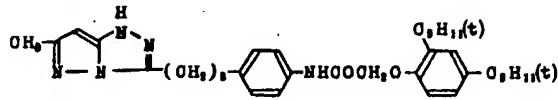
- 34 -

液 20 ml を加え、トリアセテートフィルムベースに塗布してカラー感光材料の試料(1)を作成した。この時試料(1)の塗布量は 2 g/㎡であつた。

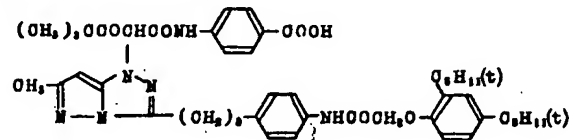
更に例示カプラー(1)の代りに、例示カプラー(3)および(10)を用いて、上記と全く同様に操作を行ない試料(2)および(3)を作成した。

一方比較として例示カプラー(1)の代りに比較用カプラー(A)、(B)を用いて、上記と全く同様に操作を行い試料(4)および(5)を作成した。

#### 比較カプラー(A)



#### 比較カプラー(B)



これらの試料(1)、(2)、(3)、(4)および(5)を、通常の方法でそれぞれウエツヂ露光した後、次の処理

- 35 -

水酸化カリウム 1.0 g

水を加えて 1 l とし、水酸化カリウムを用いて pH 10.0 に調整する。

#### [ 漂白液組成 ]

エチレンジアミンテトラ酢酸アンモニウム塩 100.0 g

エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム塩 10.0 g

臭化アンモニウム 150.0 g

氷酢酸 100.0 ml

水を加えて 1 l とし、アンモニア水を用いて pH 6.0 に調整する。

#### [ 定着液組成 ]

チオ硫酸アンモニウム (50%水溶液) 162 ml

無水亜硫酸ナトリウム 12.4 g

水を加えて 1 l とし、酢酸を用いて pH 6.5 に調整する。

#### [ 安定化液組成 ]

ホルマリン (3.7%水溶液) 5.0 ml

コニダックス (小西六写真工業(株)製) 7.5 ml

水を加えて 1 l とする。

上記により得られたマゼンタ色素画像を濃度計

- 37 -

工程ならびに以下の処理組成を用いて現像処理を行つた。一方、試料(1)~(5)を未露光のまま 50℃、80% RH で 3 日間処理した試料および 55℃、10% RH で 3 日間処理した試料を前記と同様に露光し現像処理を行つた。

#### [ 処理工程 (55℃) ]

発色現像	3 分 15 秒
漂白	6 分 30 秒
水洗	3 分 15 秒
定着	6 分 30 秒
水洗	3 分 15 秒
安定浴	1 分 30 秒

#### [ 発色現像液組成 ]

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシルアミン 1/2 硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩 (1水塩)	2.5 g

- 36 -

(PD-7R 小西六写真工業(株)製)を用いて緑色光により測定した。

即日感度については試料(5)の感度値を 100 にした時の相対感度値で示し、50℃ 80% RH 処理及び 55℃、10% RH 処理については、各々の試料の即日感度を 100 とした時の相対感度で示した。又、カプラーおよび Dmax については実測値を第 1 表に示した。

以正余白

- 38 -

第 1 表

試料系	カブラー	即日			50℃80%RH処理			55℃10%RH処理		
		感度	カブリ	D <sub>m</sub>	感度	カブリ	D <sub>m</sub>	感度	カブリ	D <sub>m</sub>
1	例示カブラー(1)	111	0.12	1.63	87	0.13	1.60	86	0.12	1.61
2	例示カブラー(3)	106	0.13	1.70	89	0.13	1.65	85	0.13	1.63
3	例示カブラー(10)	124	0.12	1.65	95	0.12	1.60	89	0.13	1.59
4	比較カブラー A	65	0.20	0.70	80	0.22	0.63	83	0.25	0.60
5	比較カブラー B	100	0.12	1.56	35	0.15	0.58	32	0.18	0.58

第1表より本発明のカブラーを用いた試料(1)、(2)、(3)は比較カブラー A および B を用いた試料より明らかに感度 D<sub>m</sub> 共高く、カブリも少なく良好な結果を示していることが判る。又 50℃、80% RH 処理や 55℃、10% RH 処理の生試料保存性でも、比較カブラー B を用いた試料(5)は、生保存性が悪く発色不良となるが、本発明に係るカブラーを用いた試料は熱や湿度に対しても非常に安定であることが判る。

一方、上記の即日現像して得られた試料(1)～(5)を黄色フィルターを通して濃度測定し、次に黄色フィルターにて同一部分を濃度測定し、色濁り (DB/DG × 100) を調べた結果を第2表に示した。

第 2 表

試料系	色濁り
1	19
2	23
3	20
4 (比較)	18
5 (比較)	27

- 40 -

第2表からも明らかなように、いずれの試料もほぼ同等の色濁りを示し、ブロッキング基のない比較カブラー A を用いた試料と全く遜色がなく、従ってブロッキング基は系外に流出していることが認められる。

## 実施例 - 2

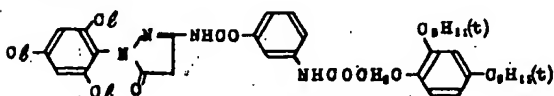
例示カブラー(2)を実施例 - 1 と全く同一の操作を行って、試料 - (6) を得た。

更に例示カブラー(2)の代りに、例示カブラー(4)および(13)を用いて、上記と同様に操作を行ない試料(7)および(8)を作成した。

一方比較カブラーとして例示カブラー(2)の代りに比較用カブラー(9)および(10)を用いて上記と全く同様に操作を行ない試料(9)および(10)を作成した。

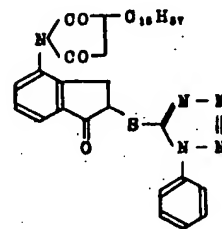
更に比較用として、比較カブラー(9)を  $2 \times 10^{-1}$  モルに DIR - D を  $1 \times 10^{-1}$  モル併用し、上記と全く同様の操作を行って試料(11)を作成した。

## 比較カブラー - 9



- 41 -

## DIR - D



これらの試料(6)、(7)、(8)、(9)、(10)および(11)を実施例1と同様に露光、現像し写真性能を調べた。又これらの現像処理試料を緑色光にて、濃度0.7に於ける色素の粒状性をRMS (Root-Mean Square) 法により測定した結果を第3表に示した。

以下省略

- 42 -

第 3 表

試料名	カ プ ラ ー	発 色 性				RMS値
		感 度	カブリ	r	D <sub>max</sub>	
6	例示カプラー(2)	85	0.10	0.67	1.67	52
7	例示カプラー(4)	79	0.12	0.63	1.62	53
8	例示カプラー(13)	87	0.11	0.65	1.65	52
9	比較カプラー B	65	0.12	0.62	1.56	55
10	比較カプラー 0	100	0.13	1.30	2.50	70
11	比較カプラー 0 +DIR-D	75	0.11	0.73	1.61	50

尚感度は試料- (10) を 100 にした時の相対感度で示した。第 3 表より、本発明に係るカプラーを用いた試料は、比較カプラー 0 を用いた試料より明らかに粒状性が改良されており、比較カプラー 0 へ DIR 物質を併用した試料- (11) 及び比較カプラー B を用いた試料と同等の粒状性を示した。

一方、上記で作成された試料(6)～(11)を未露光のまま、暗室の下で 1 % ホルムアルデヒド水溶

- 43 -

第 4 表より、本発明に係るカプラーを用いた試料は比較カプラー 0 を用いた試料より明らかにホルマリン耐性に優れていることが理解される。又生保存性に関しては、本発明に係るカプラーを用いた試料は良好であり、特に比較カプラー B を用いた試料に比べて著しい効果の差がみられる。

#### 実施例 3

例示カプラー (11) を  $1 \times 10^{-2}$  モル秤量し、ジブチルフタレートのカプラーと同一重量と酢酸エチルエステルをカプラーの 3 倍量用いてカプラーを溶解した後、この溶液をアルカノール B (アルキルナフタレンスルホネート デュボン社製) 1.5 g を含む 5 % セラチン水溶液 150 ml と混合し、コロイドミルにかけて乳化分散した。このカプラー分散液を緑感性塩臭化銀 (塩化銀 20 モル % 臭化銀 80 モル %)  $5 \times 10^{-2}$  モルとセラチン 10 g を含む写真乳剤 200 g と混合し、硬膜剤として 1, 2-ビス (ビニルスルホニル) エタンの 2 % 水溶液 10 ml を加えポリエチレンでレジンコートした支持体上に塗布、乾燥してカラー感光材料の試料

- 45 -

液を入れた密封容器中に液を触れさせることなく 3 日間放置した。これらの試料および比較のため未処理の試料を実施例-1 と同様に露光、現像して感度および最高濃度を測定し、ホルマリン耐性 % (処理試料 / 未処理試料  $\times 100$ ) を求め、得られた結果を第 4 表に示した。

又上記で作成された試料(6)～(11)を未露光のまま 50℃、80 % RH 処理条件の下で 3 日間保存した。これらの試料および比較のため未処理の試料を実施例-1 と同様に露光、現像して最高濃度を測定し、生試料保存性を調べた結果を第 4 表に示した。尚生試料保存性は処理試料 / 未処理試料  $\times 100$  によつて算出した値を記載した。

第 4 表

試料名	ホルマリン耐性 (%)		50℃80%RH 生保存性 (%)
	感 度	D <sub>max</sub>	
6	91	92	87
7	95	95	90
8	93	94	91
9	90	88	37
10	73	66	85
11	70	64	70

- 44 -

(12) を作成した。この時試料 (12) の塗布銀量は 0.5 g/m<sup>2</sup> であつた。

更に例示カプラー (11) の代りに例示カプラー (12) を用いて、上記と全く同様に操作を行い試料 (13) を作成した。一方、比較用として例示カプラー (11) の代りに比較カプラー (B) を用いて上記と全く同様に操作を行い試料- (14) を作成した。

これらの試料 (12)、(13)、(14) を通常の方法でそれぞれウエッジ露光した後、次の処理工程ならびに以下の処理液組成による現像液を用いて処理を行つた。

#### [ 処理工程 (53℃) ]

発色現像	3 分 30 秒
漂白定着	1 分 30 秒
水 洗	3 分

#### [ 発色現像液組成 ]

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタン スルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩	4.0 g
ベンジルアルコール	10.0 ml

- 46 -

第 5 表

試 料	カ プ ラ ー	耐 光 性	
		色 素 残 存 率	イエロースティン
12	例示カプラー(11)	83	0.14
13	例示カプラー(12)	78	0.11
14	比較カプラー(B)	63	0.20

第5表より本発明に係るカプラーを用いた試料は比較カプラーBを用いた試料(14)より耐光性、及びイエロースティン共少なく劣耐性性に優れていることが理解される。

代 理 人 桑 原 義 美

ヒドロキシシルアミン硫酸塩 2.0 g  
炭酸カリウム 25.0 g  
臭化カリウム 0.2 g  
無水亜硫酸ナトリウム 2.0 g  
ジエチレングリコール 3.0 ml  
水を加えて1ℓとし、pH 10.0に調整する。

〔 顔白定着液組成 〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄ナトリウム塩 60.0 g  
チオ硫酸アンモニウム 100.0 g  
重亜硫酸ナトリウム 10.0 g  
メタ重亜硫酸ナトリウム 3.0 g  
水を加えて1ℓとし、pH 6.6に調整する。

このようにして得られた試料(12)、(13)、(14)をキセノンフエードメーターで4日間照射し、色画像の耐光性と未発色部のイエロースティンを調べた結果を第5表に示す。尚、耐光性色素残存率は初濃度1.0の処で求めた。

以テ白